

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002年11月28日 (28.11.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/094904 A1

(51) 国際特許分類7:
C08F 290/06, G03F 7/027

(21) 国際出願番号:
PCT/JP02/04700

(22) 国際出願日:
2002年5月15日 (15.05.2002)

(25) 国際出願の言語:
日本語

(26) 国際公開の言語:
日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-147218 2001年5月17日 (17.05.2001) JP
特願2001-348344
2001年11月14日 (14.11.2001) JP
特願2001-355269
2001年11月20日 (20.11.2001) JP
特願2002-68347 2002年3月13日 (13.03.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本化薬
株式会社 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA)
[JP/JP]; 〒102-8172 東京都 千代田区 富士見一丁目
11番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 田中 竜太郎

(54) Title: PHOTOSENSITIVE RESIN, PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITIONS CONTAINING THE SAME AND CURED ARTICLES OF THE COMPOSITIONS

(54) 発明の名称: 感光性樹脂、及びそれを用いた感光性樹脂組成物、並びにその硬化物

(57) Abstract: A polyurethane compound (F) soluble in aqueous alkali, characterized by being prepared by reacting (A) an epoxy carboxylate compound obtained by reacting (a) an epoxy compound having two epoxy groups in the molecule with (b) a monocarboxylic acid compound having an ethylenically unsaturated double bond in the molecule with (B) a diisocyanate compound, (C) a carboxylic acid compound having two hydroxyl groups in the molecule, and, if necessary, (D) a diol compound other than the compounds (A) and (C) and/or (E) an epoxy compound having an ethylenically unsaturated group in the molecule. The photosensitive resin compositions of the invention are excellent in photosensitivity and can give cured articles excellent in flexibility, close adhesion, pencil hardness, solvent resistance, acid resistance, heat resistance, gold plating resistance, and so on.

(TANAKA,Ryutaro) [JP/JP]; 〒330-0835 埼玉県さいたま市 北袋町2丁目336号 Saitama (JP). 小柳 敬夫 (KOYANAGI,Hiroo) [JP/JP]; 〒175-0092 東京都 板橋区 赤塚3丁目31番9号 Tokyo (JP). 尾崎 徹 (OZAKI,Toru) [JP/JP]; 〒340-0203 埼玉県 北葛飾郡 鶯宮町 桜田3丁目8番 Saitama (JP). 横島 実 (YOKOSHIMA,Minoru) [JP/JP]; 〒302-0015 茨城県取手市 井野台4丁目6番32号 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 川口 義雄, 外 (KAWAGUCHI,Yoshio et al.); 〒160-0022 東京都 新宿区 新宿1丁目1番11号 友泉新宿御苑ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): CA, CN, KR, US.

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。





(57) 要約:

化合物 (A) : 分子中に 2 個のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (a) と分子中にエチレン性不飽和二重結合を有するモノカルボン酸化合物 (b) とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物、化合物 (B) : ジイソシアネート化合物、化合物 (C) : 分子中に 2 個の水酸基を有するカルボン酸化合物、任意成分として、化合物 (D) : 化合物 (A)、化合物 (C) 以外のジオール化合物及び／又は化合物 (E) : 分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物を反応させて得られることを特徴とするアルカリ水溶性可溶性ポリウレタン化合物 (F)。

光感度に優れた感光性樹脂組成物であって、その硬化物が、屈曲性、密着性、鉛筆硬度、耐溶剤性、耐酸性、耐熱性、耐金メッキ性等に優れた感光性樹脂組成物を提供する。

明細書

感光性樹脂、及びそれを用いた感光性樹脂組成物、

並びにその硬化物

技術分野

本発明は、アルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物（F）及びそれを用いた感光性樹脂組成物並びにその硬化物に関し、更に詳しくは、フレキシブルプリント配線板用ソルダーレジスト、メッキレジスト、多層プリント配線板用層間絶縁膜、感光性光導波路等として有用な、現像性、フレキシブル性、難燃性、電気絶縁性、密着性、半田耐熱性、耐薬品性、耐メッキ性等に優れた硬化物を与える樹脂組成物及びその硬化物に関する。

背景技術

現在、一部の民生用プリント配線板並びにほとんどの産業用プリント配線板のソルダーレジストには、高精度、高密度の観点から、露光後、現像することにより画像形成し、熱及び光照射で仕上げ硬化する液状現像型ソルダーレジストが使用されて

いる。また、環境問題への配慮から、現像液として希アルカリ水溶液を用いるアルカリ現像タイプの液状ソルダーレジストが主流になっている。このような希アルカリ水溶液を用いるアルカリ現像タイプのソルダーレジストとしては、例えば、特開昭61-243869号公報には、ノボラック型エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸の反応生成物に酸無水物を付加した感光性樹脂、光重合開始剤、希釀剤、及びエポキシ樹脂からなるソルダーレジスト組成物が開示されている。しかし、この組成物はリジットであり、フレキシブル性を持たない。そこで、特許公開第2001-163948号において、ビスフェノールA型エポキシ化合物にエチレン性不飽和オリゴマーを反応させた後、ジイソシアネート化合物と反応させることを特徴とする、柔軟なオリゴマーを含むフォトイメージャブル組成物の製造法が提案されている。

発明が解決しようとする課題

プリント配線板は、携帯機器の小型軽量化や通信速度の向上をめざし、高精度、高密度化が求められている。それに伴い、ソルダーレジストへの要求も増え高度となり、従来の要求よりも、よりフレキシブル性を保ちながら難燃性、基板密着性、高

絶縁性、無電解金メッキ性に耐えうる性能が要求されており、現在市販されているソルダーレジストでは、これら要求に十分に対応できていない。本発明の目的は、今日のプリント配線板の高機能に対応し得る微細な画像の形成が可能で活性エネルギー一線に対する感光性に優れ、希アルカリ水溶液による現像によりパターン形成できると共に、後硬化（ポストキュア）工程で熱硬化させて得られる硬化膜が十分なフレキシブル性を有し、高絶縁性で密着性、難燃性、無電解金メッキ耐性に優れたソルダーレジストインキに適する樹脂組成物及びその硬化物を提供することにある。

発明の開示

本発明者らは前述の課題を解決するため、アルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物について鋭意研究の結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、

(1) 下記に示される化合物（A）、化合物（B）、化合物（C）、並びに任意成分として化合物（D）及び／又は化合物（E）：

化合物（A）：分子中に2個のエポキシ基を有するエポキ

シ化合物 (a) と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (b) とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物；

化合物 (B) : ジイソシアネート化合物；

化合物 (C) : 分子中に 2 個の水酸基を有するカルボン酸化合物；

化合物 (D) : 化合物 (A) 、化合物 (C) 以外のジオール化合物；

化合物 (E) : 分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物；

を反応させて得られることを特徴とするアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F) ；

(2) 分子中に 2 個のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (a) と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (b) とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物 (A) 、ジイソシアネート化合物 (B) 、及び分子中に 2 個の水酸基を有するカルボン酸化合物 (C) を反応せしめることを特徴とする、(1) に記載

のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物（F）の製造方法；

（3）分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物（a）と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物（b）とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物（A）、ジイソシアネート化合物（B）、分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸化合物（C）、及び化合物（A）、化合物（C）以外のジオール化合物（D）を反応せしめることを特徴とする、（1）に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物（F）の製造方法；

（4）分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物（a）と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物（b）とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物（A）、ジイソシアネート化合物（B）、及び分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸化合物（C）を反応させた後、分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物（E）を反応せしめることを特徴とする、（1）に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物（F）の製造方法；

(5) 分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)

と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(b)とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物(A)、ジイソシアネート化合物(B)、分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸化合物(C)、及び化合物(A)、化合物(C)以外のジオール化合物(D)を反応させた後、分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物(E)を反応せしめることを特徴とする、(1)に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物(F)の製造方法；

(6) 分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)

のエポキシ当量が、100～900g/当量のエポキシ化合物である、(1)に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物(F)；

(7) 分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)

が、フェニルジグリシジルエーテル化合物、ビスフェノール型エポキシ化合物、水素化ビスフェノール型エポキシ化合物、脂環式ジグリシジルエーテル化合物、脂肪族ジグリシジルエーテル化合物、ポリサルファイド型ジグリシジル

エーテル化合物、ビフェノール型エポキシ化合物、ビキシレノール型エポキシ化合物、ハロゲン化ビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物、ハロゲン化ビフェノール骨格を有するエポキシ化合物、及びハロゲン化ビキシレノール骨格を有するエポキシ化合物から成る群の中から選択されたエポキシ化合物である、(1) 又は (6) に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F) ;

(8) 分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (b) が、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸と ε -カプロラクトンとの反応生成物、及び桂皮酸から成る群の中から選択されたモノカルボン酸である、(1)、(6) 又は (7) に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F) ;

(9) ジイソシアネート化合物 (B) が、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリデンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイ

ソシアネート、イソホロンジイソシアネート、アリレンスルホンエーテルジイソシアネート、アリルシアノジイソシアネート、N-アシルジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、及びノルボルナジイソシアネートメチルの群の中から選択された化合物である、(1)又は(6)～(8)のいずれかに記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物(F)；

(10) 化合物(A)、化合物(C)以外のジオール化合物(D)の水酸基がアルコール性水酸基である、(1)又は(6)～(9)のいずれかに記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物(F)；

(11) 化合物(A)、化合物(C)以外のジオール化合物(D)が、末端に水酸基を有するブタジエンーアクリロニトリル共重合体、末端に水酸基を有するスピログリコール、末端に水酸基を有するジオキサングリコール、末端に水酸基を有するトリシクロデカン-ジメタノール、及び末端に水酸基を有するマクロモノマーから成る群の中から選択されたジオール化合物である、(1)又は(6)～

(10) のいずれかに記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F) ;

(12) 分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物 (E) が、グリシジル(メタ)アクリレート及びグリシジル桂皮酸から成る群の中から選択されたエポキシ化合物である、(1) 又は (6) ~ (11) のいずれかに記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F) ;

(13) 固形分酸価が、30 ~ 150 mg · KOH/g である、(1) 又は (6) ~ (12) のいずれかに記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F) ;

(14) (1) 又は (6) ~ (13) のいずれかに記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F) を含有する感光性樹脂組成物；

(15) (14) に記載の感光性樹脂組成物が、アルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F) 、光重合開始剤 (G) 、架橋剤 (H) 、及び任意成分として硬化成分 (I) を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物；

(16) (14) 又は (15) に記載の感光性樹脂組成物の硬化物；

(17) (16) に記載の硬化物の層を有する基材；

(18) (17) に記載の基材を有する物品；

(19) 物品がフレキシブルプリント配線板である (18) に記載の物品；
を提供することにある。

発明の実施の形態

本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F) は、上記の化合物 (A)、化合物 (B)、化合物 (C)、及び任意成分として化合物 (D)、化合物 (E) を反応させて得られることを特徴とする。

本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F) を製造するために用いる分子中に 2 個のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (a) は、特にエポキシ当量が、100～900 g / 当量のエポキシ化合物 (a) であることが望ましい。エポキシ当量が 100 未満の場合、得られるアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F) の分子量が小さくなり、成膜が困難となる恐れやフレキシブル性が十分得られなくなる場合が有り、また、エポキシ当量が 900 を超える場合、エチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸 (b) の導入率が低くなり、感光性

が低下する恐れがある。

分子中に 2 個のエポキシ基を有するエポキシ化合物の具体例としては、例えば、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、カテコールジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル等のフェニルジグリシジルエーテル、ビスフェノール-A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール-F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール-S 型エポキシ樹脂、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンのエポキシ化合物等のビスフェノール型エポキシ化合物、水素化ビスフェノール-A 型エポキシ樹脂、水素化ビスフェノール-F 型エポキシ樹脂、水素化ビスフェノール-S 型エポキシ樹脂、水素化 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンのエポキシ化合物等の水素化ビスフェノール型エポキシ化合物、臭素化ビスフェノール-A 型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノール-F 型エポキシ樹脂等のハロゲン化ビスフェノール型エポキシ化合物、シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル化合物等の脂環式ジグリシジルエーテル化合物、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルジグリシジルエーテル等のエポキシ化合物である。

ルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル等の脂肪族ジグリシジルエーテル化合物、ポリサルファイドジグリシジルエーテル等のポリサルファイド型ジグリシジルエーテル化合物、ビフェノール型エポキシ樹脂等が挙げられる。

これらエポキシ化合物の市販品としては、例えば、エピコート 828、エピコート 1001、エピコート 1002、エピコート 1003、エピコート 1004（いずれもジャパンエポキシレジン製）、エポミック R-140、エポミック R-301、エポミック R-304（いずれも三井化学製）、DDR-331、DDR-332、DDR-324（いずれもダウ・ケミカル社製）、エピクロン 840、エピクロン 850（いずれも大日本インキ製）、UVR-6410（ユニオンカーバイド社製）、YD-8125（東都化成社製）等のビスフェノール-A型エポキシ樹脂、UVR-6490（ユニオンカーバイド社製）、YDF-2001、YDF-2004、YDF-8170（いずれも東都化成社製）、エピクロン 830、エピクロン 835（いずれも大日本インキ製）等のビスフェノール-F型エポキシ樹脂、HBP A-DGD（丸善石油化学製）、リカレジン HB D-100（新日本理化製）等の水素化ビスフェノール-A

型エポキシ樹脂、DDR-513、DDR-514、DDR-542（いずれもダウ・ケミカル社製）等の臭素化ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、セロキサイド2021（ダイセル製）、リカレジンDMD-100（新日本理化製）、DX-216（ナガセ化成製）等の脂環式エポキシ樹脂、DD-503（旭電化製）、リカレジンW-100（新日本理化製）、DX-212、DX-214、DX-850（いずれもナガセ化成製）等の脂肪族ジグリシジルエーテル化合物、FLDP-50、FLDP-60（いずれも東レチオコール製）等のポリサルファイド型ジグリシジルエーテル化合物、YX-4000（ジャパンエポキシレジン製）等のビフェノール型エポキシ化合物が挙げられる。

本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物（F）を製造するために用いる分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物（b）としては、例えば、アクリル酸類やクロトン酸、 α -シアノ桂皮酸、桂皮酸、或いは飽和又は不飽和二塩基酸と不飽和基含有モノグリシジル化合物との反応物が挙げられる。アクリル酸類としては、例えば、（メタ）アクリル酸、 β -ースチリルアクリル酸、 β -フルフリルアクリル酸、

飽和又は不飽和二塩基酸無水物と1分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート誘導体との当モル反応物である半エステル類、飽和又は不飽和二塩基酸とモノグリシジル(メタ)アクリレート誘導体類との当モル反応物である半エステル類等が挙げられるが、感光性樹脂組成物としたときの感度の点で(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸と ϵ -カプロラクトンとの反応生成物又は桂皮酸が特に好ましい。

本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物(F)を製造するために用いるジイソシアネート化合物(B)としては、分子中に2個のイソシアネート基を有するものであればすべて用いることが可能であり、また同時に複数のジイソシアネート化合物を反応させることができ。なかでも耐熱性あるいは柔軟性等に特に優れたジイソシアネート化合物(B)である、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリデンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、アリレンスルホンエーテルジイ

ソシアネート、アリルシアンジイソシアネート、N-アシルジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン又はノルボルナン-ジイソシアネートメチルが好ましい。

本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物(F)を製造するために用いる分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸化合物(C)としては、分子中にアルコール性水酸基又はフェノール性水酸基と、カルボキシル基を同時に有するジオール化合物であれば全て用いることができるが、アルカリ水溶液現像性に優れたアルコール性水酸基が特に好ましく、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸等のジオール化合物が挙げられる。

本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物(F)を製造するために用いる化合物(A)、化合物(C)以外のジオール化合物(D)としては、2個の水酸基が2個の相異なる炭素原子に結合している脂肪族あるいは脂環式化合物であれば全て用いることができ、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1, 4-ブantanジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-

ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナジオール、1,10-デカンジオール、ヒドロベンゾイン、ベンズピナコール、シクロペンタノ-1,2-ジオール、シクロヘキサン-1,4-ジオール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール、末端に水酸基を有するブタジエニアクリロニトリル共重合体、末端に水酸基を有するスピログリコール、末端に水酸基を有するジオキサングリコール、末端に水酸基を有するトリシクロデカン-ジメタノール、末端に水酸基を有しポリスチレンを側鎖に持つマクロモノマー、末端に水酸基を有しポリスチレン-アクリロニトリル共重合体を側鎖に持つマクロモノマー等のジオール化合物、及び、これらのジオール化合物とエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のオキサイド類との反応物が挙げられる。

本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物（F）を製造するために用いる分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物（E）としては、エチレン性不飽和基を有しているエポキシ化合物であれば全て用いることができるが、グリシジル（メタ）アクリレート、グリシジル桂皮酸等が好ましい。

本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物（F）の製造は、前述のエポキシ化合物（a）と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物（b）との反応（以下第一の反応という）によりアルコール性水酸基が生成したエポキシカルボキシレート化合物（A）、及び分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸化合物（C）をジイソシアネート化合物（B）でウレタン化反応（以下第二の反応という）して得ることができる。

また、本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物（F）は、第一の反応によりできたアルコール性水酸基が生成したエポキシカルボキシレート化合物（A）、分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸化合物（C）、及び化合物（A）、化合物（C）以外のジオール化合物（D）をジイソシアネート化合物（B）でウレタン化反応（以下第三の反応という）しても得ることができる。

また、本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物（F）は、第二の反応後、又は第三の反応後、分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物（E）を反応（以下第四の反応という）しても得ることができる。

第一の反応は、無溶剤で、又は、アルコール性水酸基を有さない溶媒、具体的には例えば、アセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル等のグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、グルタル酸ジアルキル、コハク酸ジアルキル、アジピン酸ジアルキル等のエステル類、 γ -ブチロラクトン等の環状エステル類、石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤、更には後述する架橋剤 (H) 等の単独又は混合有機溶媒中で行うことができる。

この反応における原料の仕込み割合としては、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (b) が、エポ

キシ化合物 (a) 1 当量に対し 80 ~ 120 当量 % であること
が好ましい。この範囲を逸脱した場合、第二の反応中にゲル化
を引き起こす恐れや、最終的に得られるアルカリ水溶液可溶性
ポリウレタン化合物 (F) の熱安定性が低くなる恐れがある。

反応時には、反応を促進させるために触媒を使用することが
好ましく、該触媒の使用量は、反応物に対して 0.1 ~ 10 重
量 % である。その際の反応温度は 60 ~ 150 °C であり、また
反応時間は、好ましくは 5 ~ 60 時間である。使用する触媒の
具体例としては、例えば、トリエチルアミン、ベンジルジメチ
ルアミン、トリエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリ
メチルアンモニウムプロマイド、ベンジルトリメチルアンモニ
ウムアイオダイド、トリフェニルホスフィン、トリフェニルス
チビン、メチルトリフェニルスチビン、オクタン酸クロム、オ
クタン酸ジルコニウム等が挙げられる。

また、熱重合禁止剤として、ハイドロキノンモノメチルエー
テル、2-メチルハイドロキノン、ハイドロキノン、ジフェニ
ルピクリルヒドラジン、ジフェニルアミン、3, 5-ジターシ
ヤリープチル-4-ヒドロキシトルエン等を使用するのが好ま
しい。

第一の反応は、適宜サンプリングしながら、サンプルの酸化が $1 \text{ m g} \cdot \text{KOH} / \text{g}$ 以下、好ましくは $0.5 \text{ m g} \cdot \text{KOH} / \text{g}$ 以下となった時点を終点とする。

第二の反応は、第一の反応終了後、反応液に前述の分子中に 2 個の水酸基を有するカルボン酸化合物 (C) を加え、分散液又は溶液とした後、さらに前述のジイソシアネート化合物 (B) を徐々に加えて反応させるウレタン化反応である。無触媒でも反応を行うことができるが、反応を促進させるために塩基性触媒を使用することもでき、該触媒の使用量は、反応物に対して 10 重量 % 以下である。この際の反応温度としては $40 \sim 120^{\circ}\text{C}$ であり、また反応時間は、好ましくは 5 ~ 60 時間である。尚、この際、上述したような溶媒や熱重合禁止剤を使用しても良い。

第二の反応は、適宜サンプリングしながら、サンプルの赤外吸収スペクトルにおける 2250 cm^{-1} 付近の吸収がなくなる時点を終点とする。

第三の反応は、第一の反応終了後、反応液に前述の分子中に 2 個の水酸基を有するカルボン酸化合物 (C)、及び化合物 (A)、化合物 (C) 以外のジオール化合物 (D) を加え、分散液又は

溶液とした後、さらに前述のジイソシアネート化合物（B）を徐々に加えて反応させるウレタン化反応である。無触媒でも反応を行うことができるが、反応を促進させるために塩基性触媒を使用することもでき、該触媒の使用量は、反応物に対して10重量%以下である。この際の反応温度としては40～120°Cであり、また反応時間は、好ましくは5～60時間である。尚、この際、上述したような溶媒や熱重合禁止剤を使用しても良い。

第三の反応は、適宜サンプリングしながら、サンプルの赤外吸収スペクトルにおける2250cm⁻¹付近の吸収がなくなる時点を終点とする。

第四の反応は、第二若しくは第三の反応終了後、反応液に分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物（E）を加え、分散液又は溶液として前述の分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸化合物（C）とのエポキシアクリレート化反応である。無触媒でも反応を行うことができるが、反応を促進させるために塩基性触媒を使用することもでき、該触媒の使用量は、反応物に対して10重量%以下である。この際の反応温度としては40～120°Cであり、また反応時間は、好ましくは5～

60時間である。

尚、この際、上述したような溶媒や熱重合禁止剤を使用してもよい。

各成分の仕込み量において、分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸化合物（C）としては、本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物（F）の固形分酸価が50～150mg·KOH/gとなるような計算値を添加し、ジイソシアネート化合物（B）としては、第二の反応において（化合物（A）のモル数+化合物（C）のモル数）/（化合物（B）のモル数）、第三の反応において（化合物（A）のモル数+化合物（C）のモル数+化合物（D）のモル数）/（化合物（B）のモル数）の比が1～5の範囲になるように仕込むことが好ましい。この値が、1未満の場合、本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物（F）の末端にイソシアネートが残存することになり、熱安定性が低く保存中にゲル化する恐れがあるので好ましくない。また、この値が5を超える場合、アルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物（F）の分子量が低くなり、タック性の問題や低感度という問題が生じる恐れがある。また、固形分酸価が50mg·KOH/g未満の場合、アルカリ水溶液に対する

る溶解性が不十分であり、パターニングを行った場合、残渣として残る恐れや最悪の場合パターニングができなくなる恐れがある。また、固体分酸価が 150 mg · KOH / g を超える場合、アルカリ水溶液に対する溶解性が高くなりすぎ、光硬化したパターンが剥離する等の恐れがあり好ましくない。

こうして得られた本発明のポリウレタン化合物 (F) は、溶剤を使用した場合、これを適当な方法で除去することにより、単離することができるが、感光性樹脂組成物として使用する場合、溶剤を除去しなくても使用できる場合が多い。

本発明のポリウレタン化合物 (F) は、通常アルカリ水溶液に可溶であるが、上述した溶媒にも可溶であり、ソルダーレジスト、メッキレジスト等に使用した場合、溶剤で現像することも可能である。

また、ポリウレタン化合物 (F) の固体分酸価が 50 mg · KOH / g 未満の場合、アルカリ水溶液に対する溶解性が不十分であり、パターニングを行った場合、残渣として残る恐れや最悪の場合パターニングができなくなる恐れがある。また、固体分酸価が 150 mg · KOH / g を超える場合、アルカリ水溶液に対する溶解性が高くなりすぎ、光硬化したパターンが剥

離する等の恐れがあり好ましくない。

本発明の感光性樹脂組成物は、前述のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物（F）及び光重合開始剤（G）、架橋剤（H）、任意成分として硬化成分（I）を含有することを特徴とする。

本発明の感光性樹脂組成物に用いられる前述のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物（F）の含有割合としては、感光性樹脂組成物の固形分を100重量%としたとき、通常15～70重量%、好ましくは、20～60重量%である。

本発明の感光性樹脂組成物に用いられる光重合開始剤（G）の具体例としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン類；アセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルフェニルプロパン-1-オン、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オンなどのアセトフェノン類；2-エチルアントラキノン、2-ターシャリーブ

チルアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノンなどのアントラキノン類；2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントンなどのチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類；ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、4,4'-ビスメチルアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド等のホスフィンオキサイド類等が挙げられる。これらの添加割合としては、感光性樹脂組成物の固形分を100重量%としたとき、通常1～30重量%、好ましくは、2～25重量%である。

これらは、単独又は2種以上の混合物として使用でき、さらにはトリエタノールアミン、メチルジエタノールアミンなどの第3級アミン、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N,N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル等の安息香酸誘導体等の促進剤などと組み合わせて使用することが

できる。これらの促進剤の添加量としては、光重合開始剤（G）に対して、100%以下の添加量が好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物に用いられる架橋剤（H）の具体例としては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、1,4-ブタジオールモノ（メタ）アクリレート、カルビトール（メタ）アクリレート、アクリロイルモルホリン、水酸基含有（メタ）アクリレート（例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、1,4-ブタジオールモノ（メタ）アクリレート等）と多カルボン酸化合物の酸無水物（例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等）の反応物であるハーフエステル、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリ（メタ）アクリレート、グリセリンポリプロポキシトリ（メタ）アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールの ε -カプロラクトン付加物のジ（メタ）アクリレー

ト（例えば、日本化薬（株）製、KAYARAD HX-220、HX-620等）、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールとε-カプロラクトンの反応物のポリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトルポリ（メタ）アクリレート、モノ又はポリグリシジル化合物（例えば、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ポリエチレンジリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレンジリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、グリセリンポリグリシジルエーテル、グリセリンポリエトキシグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリエトキシポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリエトキシポリグリシジルエーテル等と（メタ）アクリル酸の反応物であるエポキシ（メタ）アクリレート等を挙げができる。これらの添加割合としては、感光性樹脂組成物の固形分を100重量%としたとき、通常2～40重量%、好ましくは、5～30重量%である。

本発明の感光性樹脂組成物に使用する任意成分としての硬化成分（I）は、例えば、エポキシ化合物、オキサジン化合物等

が挙げられる。硬化成分（I）は、光硬化後の樹脂塗膜に残存するカルボキシル基と加熱により反応し、さらに強固な薬品耐性を有する硬化塗膜を得ようとする場合に特に好ましく用いられる。

硬化成分（I）に用いられるエポキシ化合物の具体例としては例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、ジシクロペントジエンフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、ビスフェノール-F型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノール-Aノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格含有エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂等が挙げられる。

フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えば、エピクロンN-770（大日本インキ化学工業（株）製）、D.N.438（ダウ・ケミカル社製）、エピコート154（油化シェルエポキシ（株）製）、RD-306（日本化薬（株）製）等が挙げられる。クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えば、エピクロンN-695（大日本インキ化学工業（株）製）、DOCN-102S、DOCN-103S、D

O C N - 1 0 4 S (日本化薬(株)製)、U V R - 6 6 5 0 (ユニオンカーバイド社製)、D S C N - 1 9 5 (住友化学工業(株)製)等が挙げられる。

トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂としては、例えば、E P P N - 5 0 3 、E P P N - 5 0 2 H 、E P P N - 5 0 1 H (日本化薬(株)製)、T A C T I X - 7 4 2 (ダウ・ケミカル社製)、エピコートD 1 0 3 2 H 6 0 (油化シェルエポキシ(株)製)等が挙げられる。ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ樹脂としては、例えばエピクロンD X A - 7 2 0 0 (大日本インキ化学工業(株)製)、T A C T I X - 5 5 6 (ダウ・ケミカル社製)等が挙げられる。

ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、例えばエピコート8 2 8 、エピコート1 0 0 1 (油化シェルエポキシ製)、U V R - 6 4 1 0 (ユニオンカーバイド社製)、D . D . R - 3 3 1 (ダウ・ケミカル社製)、Y D - 8 1 2 5 (東都化成社製)等のビスフェノール-A型エポキシ樹脂、U V R - 6 4 9 0 (ユニオンカーバイド社製)、Y D F - 8 1 7 0 (東都化成社製)等のビスフェノール-F型エポキシ樹脂等が挙げられる。

ビフェノール型エポキシ樹脂としては、例えば、N C - 3 0

00P、NC-3000S（日本化薬（株）性）等のビフェノール型エポキシ樹脂、YX-4000（油化シェルエポキシ（株）製）のビキシレノール型エポキシ樹脂、YL-6121（油化シェルエポキシ（株）製）等が挙げられる。ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂としては、例えばエピクロンN-880（大日本インキ化学工業（株）製）、エピコートD157S75（油化シェルエポキシ（株）製）等が挙げられる。

ナフタレン骨格含有エポキシ樹脂としては、例えばNC-7000（日本化薬社製）、DXA-4750（大日本インキ化学工業（株）製）等が挙げられる。脂環式エポキシ樹脂としては、例えばDHPD-3150（ダイセル化学工業（株）製）等が挙げられる。複素環式エポキシ樹脂としては、例えばTDPIC、TDPIC-L、TDPIC-H、TDPIC-S（いずれも日産化学工業（株）製）等が挙げられる。

硬化成分（I）に用いられるオキサジン化合物の具体例としては例えば、B-m型ベンゾオキサジン、P-a型ベンゾオキサジン、B-a型ベンゾオキサジン（いずれも四国化成工業（株）製）が挙げられる。

硬化成分（I）の添加割合としては、本発明のアルカリ水溶

液可溶性ポリウレタン化合物の固形分酸価と使用量から計算された当量の 200% 以下の量が好ましい。この量が 200% を超えると本発明の感光性樹脂組成物の現像性が著しく低下する恐れがあり好ましくない。

さらに必要に応じて各種の添加剤、例えば、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、チタン酸バリウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、シリカ、クレーなどの充填剤、エロジルなどのチキソトロピー付与剤；フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、酸化チタンなどの着色剤、シリコーン、フッ素系のレベリング剤や消泡剤；ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテルなどの重合禁止剤などを組成物の諸性能を高める目的で添加することが出来る。

なお、前述の硬化成分 (I) は、予め、前記樹脂組成物に混合してもよいが、プリント配線板への塗布前に混合して用いることもできる。すなわち、前記 (F) 成分を主体とし、これにエポキシ硬化促進剤等を配合した主剤溶液と、硬化成分 (I) を主体とした硬化剤溶液の二液型に配合し、使用に際してこれらを混合して用いることが好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物は、樹脂組成物が支持フィルムと保護フィルムでサンドイッチされた構造からなるドライフィルムレジストとしても用いることもできる。

本発明の感光性樹脂組成物（液状又はフィルム状）は、電子部品の層間の絶縁材、光部品間を接続する光導波路やプリント基板用のソルダーレジスト、カバーレイ等のレジスト材料として有用である他、カラーフィルター、印刷インキ、封止剤、塗料、コーティング剤、接着剤等としても使用できる。

本発明の硬化物は、紫外線等のエネルギー線照射により上記の本発明の樹脂組成物を硬化させたものである。紫外線等のエネルギー線照射による硬化は常法により行うことができる。例えば紫外線を照射する場合、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高压水銀灯、キセノン灯、紫外線発光レーザー（エキシマーレーザー等）等の紫外線発生装置を用いればよい。

本発明の樹脂組成物の硬化物は、例えば、レジスト膜、ビルドアップ工法用の層間絶縁材や光導波路としてプリント基板、光電子基板や光基板のような電気・電子・光部品に利用される。これらの具体例としては、例えば、コンピューター、家電製品、携帯機器等が挙げられる。この硬化物層の膜厚は0.5～16

0 μ m 程度で、1 ~ 100 μ m 程度が好ましい。

本発明のプリント配線板は、例えば次のようにして得ることができる。即ち、液状の樹脂組成物を使用する場合、プリント配線用基板に、スクリーン印刷法、スプレー法、ロールコート法、静電塗装法、カーテンコート法等の方法により5 ~ 160 μ m の膜厚で本発明の組成物を塗布し、塗膜を通常50 ~ 110 °C、好ましくは60 ~ 100 °Cの温度で乾燥させることにより、塗膜が形成できる。その後、ネガフィルム等の露光パターンを形成したフォトマスクを通して塗膜に直接又は間接に紫外線等の高エネルギー線を通常10 ~ 2000 mJ/cm²程度の強さで照射し、未露光部分を後述する現像液を用いて、例えばスプレー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等により現像する。その後、必要に応じてさらに紫外線を照射し、次いで通常100 ~ 200 °C、好ましくは140 ~ 180 °Cの温度で加熱処理をすることにより、金メッキ性に優れ、耐熱性、耐溶剤性、耐酸性、密着性、屈曲性等の諸特性を満足する永久保護膜を有するプリント配線板が得られる。

上記現像に使用されるアルカリ水溶液としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭

酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム等の無機アルカリ水溶液やテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラブチルアンモニウムハイドロオキサイド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アルカリ水溶液が使用できる。

実施例

以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものでない。

実施例 1

攪拌装置、還流管をつけた 2 L フラスコ中に、分子中に 2 個のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (a) として、三井化学製 E P - 8 0 7 (2 官能ビスフェノール - F 型エポキシ樹脂、エポキシ当量 : 1 7 0 . 0 g / 当量) を 3 4 0 . 0 g 、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (b) としてアクリル酸 (分子量 : 7 2 . 0 6) を 1 4 4 . 1 g 、熱重合禁止剤として 2 - メチルハイドロキノンを 0 . 2 4 g 及び反応触媒としてトリフェニルホスフィンを 1 . 4 5 g 仕込み、9

8 °C の温度で反応液の酸価が 0.5 mg · KOH / g 以下になるまで反応させ、エポキシカルボキシレート化合物 (A) (理論分子量 : 484.1) を得た。

次いでこの反応液に反応用溶媒としてカルビトールアセテートを 360.2 g、分子中に二個の水酸基を有するカルボン酸化合物 (C) として、2,2-ビス(ジメチロール)-プロピオン酸 (分子量 : 134.16) を 134.1 g、熱重合禁止剤として 2-メチルハイドロキノンを 0.60 g 加え、45 °C に昇温させた。この溶液にジイソシアネート化合物 (B) としてイソホロンジイソシアネート (分子量 : 222.3) 111.15 g を反応温度が 65 °C を超えないように徐々に滴下した。滴下終了後、温度を 80 °C に上昇させ、赤外吸収スペクトル測定法により、2250 cm⁻¹ 付近の吸収がなくなるまで 6 時間反応させ、本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F) 70 重量 % を含む樹脂溶液を得た (この溶液を F-1 とする)。酸価を測定したところ、46.2 mg · KOH / g (固体分酸価 : 66.0 mg · KOH / g) であった。

実施例 2

攪拌装置、還流管をつけた3Lフラスコ中に、分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物（a）として、日本化薬製 RE-310S（2官能ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、エポキシ当量：184.0g／当量）を368.0g、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物（b）としてアクリル酸（分子量：72.06）を141.2g、熱重合禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテルを1.02g及び反応触媒としてトリフェニルホスフィンを1.53g仕込み、98°Cの温度で反応液の酸価が0.5mg・KOH/g以下になるまで反応させ、エポキシカルボキシレート化合物（A）（理論分子量：509.2）を得た。

次いでこの反応液に反応用溶媒としてカルビトールアセートを755.5g、分子中に二個の水酸基を有するカルボン酸化合物（C）として、2,2-ビス（ジメチロール）-プロピオン酸（分子量：134.16）を268.3g、熱重合禁止剤として2-メチルハイドロキノンを1.08g、化合物（A）、化合物（C）以外のジオール化合物（D）としてスピログリコール（分子量：304.38）を140.3g加え、45°Cに昇温させた。この溶液にジイソシアネート化合物（B）として

トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート（分子量：210、27）48.5gを反応温度が65°Cを超えないように徐々に滴下した。滴下終了後、温度を80°Cに上昇させ、赤外吸収スペクトル測定法により、2250cm⁻¹付近の吸収がなくなるまで6時間反応させ、本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物（F）65重量%を含む樹脂溶液を得た（この溶液をF-2とする）。酸価を測定したところ、52.0mg・KOH/g（固体分酸価：80.0mg・KOH/g）であった。

実施例3

攪拌装置、還流管をつけた2Lフラスコ中に、分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物（a）として、日本化薬製 RE-310S（2官能ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、エポキシ当量：184.0g/当量）を368.0g、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物（b）としてアクリル酸（分子量：72.06）を141.24g、熱重合禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテルを1.02g及び反応触媒としてトリフェニルホスフィンを1.

53 g 仕込み、98°Cの温度で反応液の酸価が0.5 m g · K OH/g 以下になるまで反応させ、エポキシカルボキシレート化合物 (A) (理論分子量: 509.24) を得た。

次いでこの反応液に反応用溶媒としてカルビトールアセートを684.17 g、熱重合禁止剤として2-メチルハイドロキノンを0.977 g、分子中に二個の水酸基を有するカルボン酸化合物 (C) として、2,2-ビス(ジメチロール)-1-プロピオニン酸 (分子量: 134.1) を303.74 g 加え、45°Cに昇温させた。この溶液にジイソシアネート化合物 (B) としてトリメチルヘキサメチレンジイソシアネート (分子量: 210.27) 457.61 g を反応温度が50°Cを超えないように徐々に滴下した。滴下終了後、温度を80°Cに上昇させ、赤外吸収スペクトル測定法により、2250 cm⁻¹付近の吸収がなくなるまで6時間反応させた。この溶液に分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物 (E) として、グリシジルメタクリレート (分子量: 142.15) 53.53 g、カルビトールアセート28.82 g、熱重合禁止剤として2-メチルハイドロキノンを1.02 g、反応触媒としてトリフェニルホスフィンを5.09 g 添加した。添加後、温度を95°C

に昇温し、6時間反応させ、本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物(F)65重量%を含む樹脂溶液を得た(この溶液をF-3とする)。酸価を測定したところ、51.56mg·KOH/g(固体分酸価:79.32mg·KOH/g)であった。

実施例4

攪拌装置、還流管をつけた2Lフラスコ中に、分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)として、ジャパンエポキシレジン製YX-8000(2官能水素化ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、エポキシ当量:202.06g/当量)を404.1g、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(b)としてアクリル酸(分子量:72.06)を144.1g、熱重合禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテルを1.10g及び反応触媒としてトリフェニルホスフィンを1.61g仕込み、98℃の温度で反応液の酸価が0.5mg·KOH/g以下になるまで反応させ、エポキシカルボキシレート化合物(A)(理論分子量:548.2)を得た。

次いでこの反応液に反応用溶媒としてメチルエチルケトンを 627.6 g、熱重合禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテルを 3.59 g、分子中に二個の水酸基を有するカルボン酸化合物 (C) として、2,2-ビス(ジメチロール)-1-プロピオノン酸(分子量: 134.1)を 222.9 g 加え、45°C に昇温させた。この溶液にジイソシアネート化合物 (B) としてイソホロンジイソシアネート(分子量: 222.3) 394.4 g を反応温度が 65°C を超えないように徐々に滴下した。滴下終了後、温度を 80°C に上昇させ、赤外吸収スペクトル測定法により、2250 cm⁻¹付近の吸収がなくなるまで 6 時間反応させ、本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F) 65 重量% を含む樹脂溶液を得た(この溶液を F-4 とする)。酸価を測定したところ、52.0 mg · KOH/g (固体分酸価: 80.0 mg · KOH/g) であった。

実施例 5、6

前記実施例 1 及び実施例 2 で得られた (F-1) 及び (F-2) を表 1 に示す配合割合で混合、必要に応じて 3 本ロールミルで混練し、本発明の感光性樹脂組成物を得た。これをスクリ

ーン印刷法により、乾燥膜厚が 1.5 ~ 2.5 μ m の厚さになるよう、プリント基板に塗布し塗膜を 80 °C の熱風乾燥器で 30 分乾燥させた。次いで、紫外線露光装置（（株）オーク製作所、型式 HMW-680 GW）を用い回路パターンの描画されたマスクを通して紫外線を照射した。その後、1%炭酸ナトリウム水溶液でスプレー現像を行い、紫外線未照射部の樹脂を除去した。水洗乾燥した後、プリント基板を 150 °C の熱風乾燥器で 60 分加熱硬化反応させ硬化膜を得た。得られた硬化物について、後述のとおり、光感度、表面光沢、基板そり、屈曲性、密着性、鉛筆硬度、耐溶剤性、耐酸性、耐熱性、耐金メッキ性の試験を行なった。それらの結果を表 2 に示す。なお、試験方法及び評価方法は次のとおりである。

（タック性）

基板に塗布した乾燥後の膜に脱脂綿をこすりつけ、膜のタック性を評価した。

○・・・脱脂綿は張り付かない。

×・・・脱脂綿の糸くずが、膜に張り付く。

（現像性）

下記の評価基準を使用した。

○・・・現像時、完全にインキが除去され、現像できた。

×・・・現像時、現像されない部分がある。

(解像性)

乾燥後の塗膜に、 $50 \mu m$ のネガパターンを密着させ積算光量 $200 mJ / cm^2$ の紫外線を照射露光する。次に 1 % の炭酸ナトリウム水溶液で 60 秒間、 $2.0 kg / cm^2$ のスプレー圧で現像し、転写パターンを顕微鏡にて観察する。下記の基準を適用した。

○・・・パターンエッジが直線で、解像されている。

×・・・剥離若しくはパターンエッジがぎざぎざである。

(光感度)

乾燥後の塗膜に、ステップタブレット 21 段 (コダック社製) を密着させ積算光量 $500 mJ / cm^2$ の紫外線を照射露光する。次に 1 % の炭酸ナトリウム水溶液で 60 秒間、 $2.0 kg / cm^2$ のスプレー圧で現像し、現像されずに残った塗膜の段数を確認する。

(表面光沢)

乾燥後の塗膜に、 $500 mJ / cm^2$ の紫外線を照射露光する。次に 1 % の炭酸ナトリウム水溶液で 60 秒間、 $2.0 kg / cm^2$

m^2 のスプレー圧で現像し、乾燥後の硬化膜を観察する。下記の基準を使用した。

- ・・・曇りが全く見られない
- ×・・・若干の曇りが見られる

(基板そり)

下記の基準を使用した。

- ・・・基板にそりは見られない
- △・・・ごくわずか基板がそっている
- ×・・・基板のそりが見られる

(屈曲性)

硬化膜を 180 度に折り曲げ観察する。下記の基準を使用した。

- ・・・膜面に割れは見られない
- ×・・・膜面が割れる

(密着性)

J I S K 5 4 0 0 に準じて、試験片に 1 mm のごばん目を 100 個作りセロテープ (R) によりピーリング試験を行った。ごばん目の剥離状態を観察し、次の基準で評価した。

- ・・・剥れのないもの
- ×・・・剥離するもの

(鉛筆硬度)

J I S K 5 4 0 0 に準じて評価を行った。

(耐溶剤性)

試験片をイソプロピルアルコールに室温で30分間浸漬する。

外観に異常がないか確認した後、セロテープ（R）によるピーリング試験を行い、次の基準で評価した。

○・・・塗膜外観に異常がなくフクレや剥離のないもの

×・・・塗膜にフクレや剥離のあるもの

(耐酸性)

試験片を10%塩酸水溶液に室温で30分浸漬する。外観に異常がないか確認した後、セロテープ（R）によるピーリング試験を行い、次の基準で評価した。

○・・・塗膜外観に異常がなくフクレや剥離のないもの

×・・・塗膜にフクレや剥離があるもの

(耐熱性)

試験片にロジン系ラックスを塗布し260°Cの半田槽に5秒間浸漬した。これを1サイクルとし、3サイクル繰り返した。室温まで放冷した後、セロテープ（R）によるピーリング試験を行い、次の基準で評価した。

○・・・塗膜外観に異常がなくフクレや剥離のないもの

×・・・塗膜にフクレや剥離のあるもの

(耐金メッキ性)

試験基板を、30°Cの酸性脱脂液（日本マクダーミット製、M
D t D x L - 5 B の 2 0 v o 1 % 水溶液）に3分間浸漬した後、
水洗し、次いで、14.4 w t % 過硫酸アンモン水溶液に室温
で3分間浸漬した後、水洗し、更に10 v o 1 % 硫酸水溶液に
室温で試験基板を1分間浸漬した後水洗した。次に、この基板
を30°Cの触媒液（メルテックス製、メタルプレートアクチベ
ーター350の10 v o 1 % 水溶液）に7分間浸漬し、水洗し、
85°Cのニッケルメッキ液（メルテックス製、メルプレート N
i - 865 M の 2 0 v o 1 % 水溶液、pH 4.6）に20分間
浸漬し、ニッケルメッキを行った後、10 v o 1 % 硫酸水溶液
に室温で1分間浸漬し、水洗した。次いで、試験基板を95°C
の金メッキ液（メルテックス製、オウロレクトロレス U P 15
v o 1 % とシアノ化金カリウム 3 v o 1 % の水溶液、pH 6）
に10分間浸漬し、無電解金メッキを行った後、水洗し、更に
60°Cの温水で3分間浸漬し、水洗し、乾燥した。得られた無
電解金メッキ評価基板にセロハン粘着テープを付着し、剥離し

たときの状態を観察した。

○・・・全く異常が無いもの。

×・・・若干剥がれが観られたもの。

(耐 P C T 性)

試験基板を 121°C、2気圧の水中で 96 時間放置後、外観に

異常がないか確認した後、セロテープ (R) によるピーリング

試験を行い、次の基準で評価した。

○・・・塗膜外観に異常がなくフクレや剥離のないもの

×・・・塗膜にフクレや剥離があるもの

(耐熱衝撃性)

-55°C / 30 分、125°C / 30 分を 1 サイクルとして試験

片に熱履歴を加え、1000 サイクル経過後、試験片を顕微鏡

観察し、次の基準で評価した。

○・・・塗膜にクラックの発生のないもの

×・・・塗膜にクラックが発生したもの

表 1

		実施例 5	実施例 6
樹脂溶液			
F - 1		51.80	
F - 2			51.80
架橋剤 (H)			
D P C A	* 1	3.38	
H X - 2 2 0	* 2		3.38
光重合開始剤 (G)			
イルガキュアー 9 0 7	* 3	4.50	4.50
D E T X - S	* 4	0.45	0.45
硬化成分 (I)			
Y X - 4 0 0 0	* 5	17.62	17.62
熱硬化触媒			
メラミン		1.00	1.00
フィラー			
硫酸バリウム		15.15	15.15
フタロシアニンブルー		0.45	0.45
添加剤			
B Y K - 3 5 4	* 6	0.39	0.39
K S - 6 6	* 7	0.39	0.39
溶剤			
C A		4.87	4.87

注

- * 1 日本化薬製: ε -カプロラクトン変性ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート
- * 2 日本化薬製: ε -カプロラクトン変性ヒドロキシビペル酸ネオベンチルグリコールジアクリレート
- * 3 Vantico製: 2-メチル-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノ-1-プロパン
- * 4 日本化薬製: 2, 4-ジエチルチオキサントン
- * 5 JDR製: 2官能ビキシレノール型エポキシ樹脂
- * 6 ビックケミー製: レベリング剤
- * 7 信越化学製: 消泡剤

表 2

評価項目	実施例 5	実施例 6
タック性	○	○
現像性	○	○
解像性	○	○
光感度	12	11
表面光沢	○	○
基板そり	○	○
屈曲性	○	○
密着性	○	○
鉛筆硬度	4H	5H
耐溶剤性	○	○
耐酸性	○	○
耐熱性	○	○
耐金メッキ性	○	○
耐P C T性	○	○
耐熱衝撃性	○	○

実施例 7

実施例 4 で得られた樹脂溶液 (F-4) 54.44 g、架橋剤 (H) として、H X - 220 (商品名: 日本化薬製 2 官能アクリレート樹脂) 3.54 g、光重合開始剤 (G) として、イルガキュアー 907 (商品名: バンティコ製光重合開始剤) を 4.72 g 及びカヤキュアー D E T X - S (商品名: 日本化薬製光重合開始剤) を 0.47 g、硬化成分 (I) として Y X - 8000 (商品名: ジャパンエポキシレジン製 2 官能水素化ビ

スフェノールーA型エポキシ樹脂、エポキシ当量：202.0
6 g／当量)を14.83 g、熱硬化触媒としてメラミンを1.
05 g及び濃度調整溶媒としてメチルエチルケトンを20.9
5 g加え、ビーズミルにて混練し均一に分散させ本発明の感光
性樹脂組成物を得た。

得られた組成物をロールコート法により、支持フィルムとな
るポリエチレンテレフタレートフィルムに均一に塗布し、温度
70 °Cの熱風乾燥炉を通過させ、厚さ30 μmの樹脂層を形成
した後、この樹脂層上に保護フィルムとなるポリエチレンフィ
ルムを貼り付け、ドライフィルムを得た。得られたドライフィ
ルムをポリイミドプリント基板(銅回路厚：12 μm・ポリイ
ミドフィルム厚：25 μm)に、温度80 °Cの加熱ロールを用
いて、保護フィルムを剥離しながら樹脂層を基板全面に貼り付
けた。

次いで、光導波路パターンを有するネガマスクを装着した紫
外線縮小投影露光装置を用いて、紫外線を照射した(照射量5
00 mJ／平方センチメートル)。照射後、支持フィルムを樹
脂から剥離し、0.25 %のテトラメチルアンモニウム水溶液
で30秒間現像し、未照射部分を溶解除去した。水洗乾燥した

後、プリント基板を150℃の熱風乾燥器で30分加熱硬化反応させ硬化膜を得た。得られた硬化物は透明性が良好で50μmのパターンが解像されていた。

上記の結果から明らかなように、本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物及びそれを用いた感光性樹脂組成物は、タック性も無く、高感度であり、その硬化膜も半田耐熱性、耐薬品性、耐金メッキ性等に優れ、また硬化物表面にクラックが発生せず、薄膜化された基板を用いた場合でも基板にそりの少ないプリント基板用感光性樹脂組成物であることは明らかである。

発明の効果

アルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物及びそれを用いた感光性樹脂組成物並びにその硬化物は、紫外線により露光硬化することによる塗膜の形成において、光感度に優れ、得られた硬化物は、屈曲性、密着性、鉛筆硬度、耐溶剤性、耐酸性、耐熱性、耐金メッキ性等も十分に満足するものであり、特に、プリント配線板用感光性樹脂組成物及び光導波路形成用感光性樹脂組成物に適している。

請求の範囲

1. 下記に示される化合物（A）、化合物（B）、化合物（C）、並びに任意成分として、化合物（D）及び／又は化合物（E）：

化合物（A）：分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物（a）と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物（b）とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物；

化合物（B）：ジイソシアネート化合物；

化合物（C）：分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸化合物；

化合物（D）：化合物（A）、化合物（C）以外のジオール化合物；

化合物（E）：分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物；

を反応させて得られることを特徴とするアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物（F）。

2. 分子中に 2 個のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (a) と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (b) とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物 (A) 、ジイソシアネート化合物 (B) 、及び分子中に 2 個の水酸基を有するカルボン酸化合物 (C) を反応せしめることを特徴とする、請求項 1 に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F) の製造方法。

3. 分子中に 2 個のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (a) と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (b) とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物 (A) 、ジイソシアネート化合物 (B) 、分子中に 2 個の水酸基を有するカルボン酸化合物 (C) 、及び化合物 (A) 、化合物 (C) 以外のジオール化合物 (D) を反応せしめることを特徴とする、請求項 1 に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F) の製造方法。

4. 分子中に 2 個のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (a) と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物

(b) とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物 (A) 、ジイソシアネート化合物 (B) 、及び分子中に 2 個の水酸基を有するカルボン酸化合物 (C) を反応させた後、分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物 (E) を反応せしめることを特徴とする、請求項 1 に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F) の製造方法。

5. 分子中に 2 個のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (a) と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (b) とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物 (A) 、ジイソシアネート化合物 (B) 、分子中に 2 個の水酸基を有するカルボン酸化合物 (C) 、及び化合物 (A) 、化合物 (C) 以外のジオール化合物 (D) を反応させた後、分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物 (E) を反応せしめることを特徴とする、請求項 1 に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F) の製造方法。

6. 分子中に 2 個のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (a) のエポキシ当量が、100～900 g / 当量のエポキシ化合物

である、請求項 1 に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F)。

7. 分子中に 2 個のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (a) が、フェニルジグリシジルエーテル化合物、ビスフェノール型エポキシ化合物、水素化ビスフェノール型エポキシ化合物、脂環式ジグリシジルエーテル化合物、脂肪族ジグリシジルエーテル化合物、ポリサルファイド型ジグリシジルエーテル化合物、ビフェノール型エポキシ化合物、ビキシレノール型エポキシ化合物、ハロゲン化ビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物、ハロゲン化ビフェノール骨格を有するエポキシ化合物、及びハロゲン化ビキシレノール骨格を有するエポキシ化合物から成る群の中から選択されたエポキシ化合物である、請求項 1 又は 6 に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F)。

8. 分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (b) が、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸と ε-カプロラクトンとの反応生成物、及び桂皮酸から成る群の中から選択されたモノカルボン酸である、請求項 1、6 又は 7 に

記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物（F）。

9. ジイソシアネート化合物（B）が、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリデンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、アリレンスルホンエーテルジイソシアネート、アリルシアンジイソシアネート、N-アシルジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、及びノルボルナン-ジイソシアネートメチルから成る群の中から選択された化合物である、請求項1又は請求項6～8のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物（F）。

10. 化合物（A）、化合物（C）以外のジオール化合物（D）の水酸基がアルコール性水酸基である、請求項1又は請求項6～9のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタ

ン化合物 (F)。

11. 化合物 (A)、化合物 (C) 以外のジオール化合物 (D) が、末端に水酸基を有するブタジエンーアクリロニトリル共重合体、末端に水酸基を有するスピログリコール、末端に水酸基を有するジオキサングリコール、末端に水酸基を有するトリシクロデカンージメタノール、及び末端に水酸基を有するマクロモノマーから成る群の中から選択されたジオール化合物である、請求項 1 又は請求項 6 ~ 10 のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F)。

12. 分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物 (E) が、グリシジル (メタ) アクリレート及びグリシジル桂皮酸から成る群の中から選択されたエポキシ化合物である、請求項 1 又は請求項 6 ~ 11 のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F)。

13. 固形分酸価が、30 ~ 150 mg · KOH/g である、請求項 1 又は請求項 6 ~ 12 のいずれか一項に記載のアルカリ

水溶液可溶性ポリウレタン化合物（F）。

14. 請求項1又は請求項6～13のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物（F）を含有する感光性樹脂組成物。

15. 請求項14に記載の感光性樹脂組成物が、アルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物（F）、光重合開始剤（G）、架橋剤（H）、及び任意成分として硬化成分（I）を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

16. 請求項14又15に記載の感光性樹脂組成物の硬化物。

17. 請求項16に記載の硬化物の層を有する基材。

18. 請求項17に記載の基材を有する物品。

19. 物品がフレキシブルプリント配線板である請求項18の物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04700

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08G18/58, 18/67, C08F290/06, G03F7/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08G18/00-18/87, C08F290/06, G03F7/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7-102037 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 18 April, 1995 (18.04.95), Claims; Par. Nos. [0001], [0006], [0007], [0023] (Family: none)	1-3, 6-10, 13-19 4, 5, 11, 12
A	JP 2001-100410 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 13 April, 2001 (13.04.01), Claims (Family: none)	1-19
P, A	JP 2001-163948 A (Rohm and Haas Co.), 19 June, 2001 (19.06.01), Claims & EP 1094365 A1 & US 6265132 B1	1-19

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"&" document member of the same patent family

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

Date of the actual completion of the international search
05 August, 2002 (05.08.02)

Date of mailing of the international search report
20 August, 2002 (20.08.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C08G18/58, 18/67, C08F290/06, G03F7/027

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C08G18/00-18/87, C08F290/06, G03F7/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 7-102037 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1 995. 04. 18	1-3, 6-10, 13- 19
A	特許請求の範囲、段落1、6、7、23 (ファミリーなし)	4, 5, 11, 12
A	JP 2001-100410 A (日本化薬株式会社) 200 1. 04. 13 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-19

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.08.02

国際調査報告の発送日

20.08.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 健史

4 J 8933



電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
PA	JP 2001-163948 A (ローム アンド ハース カンパニー) 2001. 06. 19 特許請求の範囲 & EP 1094365 A1 & US 6265132 B1	1-19